

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-115293

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/40  
H01M 4/48  
H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-212547

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 22.07.2002

(72)Inventor : IRIYAMA JIRO  
YAMAMOTO HIROCHIKA  
MIURA TAMAKI  
UTSUKI KOJI  
SHIRAKATA MASAHIRO  
MORI MITSUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001232905 Priority date : 31.07.2001 Priority country : JP

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY USING IT,  
AND METHOD OF MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To practically enhance the capacity of a lithium ion secondary battery while high charge/discharge efficiency and high cycle characteristics are maintained.

SOLUTION: This negative electrode for the secondary battery having a multilayer structure contains a first negative electrode layer 2a whose main component is carbon; a second negative electrode layer 3a whose main component is a film-shaped material capable of transmitting a lithium component; and a third negative electrode layer 4a whose main component is lithium and/or a compound containing lithium.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-115293

(P2003-115293A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

サーチワード(参考)

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D 5 H 0 2 9

4/04

4/04

A 5 H 0 5 0

4/40

4/40

4/48

4/48

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-212547(P2002-212547)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

(22) 出願日 平成14年7月22日(2002.7.22)

東京都港区芝五丁目7番1号

(31) 優先権主張番号 特願2001-232905(P2001-232905)

(72) 発明者 入山 次郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(32) 優先日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(72) 発明者 山本 博規

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 100096231

弁理士 稲垣 清

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極およびそれを用いた二次電池、および負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い充放電効率および良好なサイクル特性を維持しつつ、リチウムイオン二次電池の電池容量を実質的に向上させる。

【解決手段】 炭素を主成分とする第1負極層2aと、リチウム成分を透過できる膜状材料を主成分とする第2負極層3aと、リチウム、および/またはリチウムを含有する化合物を主成分とする第3負極層4aとを含む多層構造を有する二次電池負極とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる二次電池用負極であって、炭素を主成分とする第一の層と、リチウム成分が透過できる膜状材料からなる第二の層と、リチウムおよび／またはリチウム含有化合物を含む第三の層とを含み、第一の層と第三の層との間に第二の層が配置された多層構造を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の二次電池用負極において、前記第二の層が、リチウム成分を吸蔵および放出することのできる材料からなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の二次電池用負極において、前記膜状材料がアモルファス構造を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層が、蒸着法、CVD 法またはスパッタリング法により形成された層であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層が、 $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $WhO_{3h-1}$  ( $h=1, 2, 3, 4$ )、 $Mo_iO_{3i-1}$  ( $i=1, 2, 3, 4$ )、 $TiO$ 、 $TiO_2$  からなる群から選択される一または二以上の材料を含むことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層が、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Ag$  および  $Pb$  からなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層が、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Ag$ 、 $Pb$  の酸化物からなる群から選択される一または二以上の材料からなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第三の層がアモルファス構造を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第三の層が、蒸着法、CVD 法またはスパッタリング法により形成された層であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第三の層が、第二の層の表面にリチウム含有箔を置くことにより形成された層であることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の二次電池用負極において、前記第三の層が金属リチウム、リチウム合金およびリチウム窒化物からなる群から選択される一または二以上の材料を含むことを特徴とす

る二次電池用負極。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる正極と、前記正極および前記負極の間に配置された電解質と、を具備することを特徴とする二次電池。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の負極を用いた二次電池であって、正極にリチウム含有遷移金属酸化物を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 14】 請求項 12 または 13 に記載の負極を用いた二次電池であって、正極の可逆容量に対する負極の可逆容量の比が 1.0～1.3 の範囲であることを特徴とする二次電池。

【請求項 15】 請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の二次電池であって、満充電状態において前記負極がリチウム成分の理論組成よりも過剰なリチウム成分を含有することを特徴とする二次電池。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の二次電池において、前記負極が、前記第一の層と、前記第三の層との間に前記第二の層が配置された多層構造を有し、前記第一の層と前記第二の層のリチウム成分合計量が前記第一の層と前記第二の層のリチウム成分の理論含有量の和より多くの量のリチウム成分を含有することを特徴とする二次電池。

【請求項 17】 請求項 15 に記載の二次電池において、前記負極が、前記第一の層上に前記第二の層が配置された多層構造を有し、前記第一の層と前記第二の層のリチウム成分の理論含有量の和より多くの量のリチウム成分を含有していることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の負極の製造方法であって、集電体上に炭素を主成分とする第一の層を形成する工程と、前記第一の層上にリチウム成分を透過できる膜状材料を主成分とする第二の層を形成する工程と、前記第二の層上にリチウムおよび／またはリチウム含有化合物を含む第三の層を形成する工程を含むことを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の負極の製造方法であって、前記第二の層および、第三の層の少なくとも一方が、蒸着法、CVD 法またはスパッタリング法により形成された層であることを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 20】 請求項 18 または 19 に記載の負極の製造方法であって、前記第二の層および第三の層の少なくとも一方が、複数の蒸着源を用いた蒸着法により形成された層であることを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 21】 請求項 18 または 19 に記載の負極の製造方法であって、前記第二の層および前記第三の層の少なくとも一方が、複数のガスを用いた CVD 法により形成された層であることを特徴とする負極の製造方法。

【請求項 22】 請求項 18 または 19 に記載の負極の製造方法であって、前記第二の層および前記第三の層の少なくとも一方が、複数のターゲットを用いたスパッタ

リング法により形成された層であることを特徴とする負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用負極およびそれを構成要素とする二次電池、及び負極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。これらの二次電池の負極には、高エネルギー密度でかつ軽量という観点から金属リチウムを用いられることもあるが、この場合充放電サイクルの進行にともない、充電時にリチウム表面に針状結晶（デンドライト）が析出し、この結晶がセパレータを貫通し、内部短絡を起こし、電池の寿命が短くなるという課題があった。

【0003】また、組成式が  $Li_aA$  ( $A$  は  $Al$  などの金属からなり、 $a$  は  $0 < a \leq 5$ ) で表されるリチウム合金を負極として用いることが検討されている。この負極は単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に膨脹収縮するために充放電サイクルの進行に伴って微粉化が進行する。このため、充放電サイクル寿命が短いという課題があった。また、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、充放電サイクルを良好に繰り返すことができるが、黒鉛材料は金属リチウム、リチウム合金と比較しその容量は小さく、ハードカーボンは初回充放電における不可逆容量が大きく充放電効率が低いためエネルギー密度が小さくなるという課題があった。

【0004】そこで炭素負極の容量、充放電効率を向上させるためこれまで多くの検討が行われてきた。容量を向上させる方法として、例えば特開平 9-259868 号公報には、 $Li$  イオンの吸蔵、放出助剤として、粒径の小さいアルミニウム、鉛、銀を炭素材料に添加することにより高容量化を図る技術が開示されている。また再公表特許 WO 96/33519 号には、 $Sn$  等を含む非晶質金属酸化物を負極材料として用いることが開示されている。非晶質金属酸化物負極は、金属リチウム、リチウム合金に比べて充放電サイクルを良好に繰り返すことができる」とされている。

【0005】また特開平 7-326342 号公報にはカーボン層の表面に  $Li$  合金からなる多孔性の層が形成されてなる積層体を活物質として有することを特徴とするリチウム二次電池負極が開示されている。この負極により大きな放電容量と高い起電力とを兼ね備えるリチウム二次電池を提供することができるとされている。また、

負極の劣化を防止することを目的として、特開平 5-234583 号公報では、アルミニウムでコーティングしたカーボン材を負極材料として用いることが提案されている。これにより、リチウムイオンがカーボン層間に溶媒和された状態でインターカレーションすることが防止され、この結果、カーボン層の損傷を防ぎサイクル特性が急速に劣化することを抑制できるとされている。

【0006】一方、充放電効率を改善する方法として、例えば特開平 5-144473 号公報には負極板の最外周部に金属  $Li$  箔を貼付し炭素中に拡散させることが開示されている。この方法により高エネルギー密度で耐過放電特性に優れた非水電解液二次電池が得られるとされている。また特開平 5-234621 号公報には負極活物質としてあらかじめリチウム粉末を電極上に付着させた炭素材料を用いることが開示されている。この負極により充放電容量差を解消でき高容量で安全な電池が提供できるとされている。

【0007】また特開平 5-234621 号公報には多層構造を有し、炭素質物を主成分とする担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた二次電池用電極が開示されている。これにより電極容量が大きく充放電サイクル特性が優れた二次電池用負極電極が得られるとされている。また特開平 5-242911 号公報には負極に電氣的に接続されている構成部品であって、負極活物質以外の構成部品に、電池を組み立てる時に、あらかじめ金属リチウムを電氣的に接続することが開示されている。これによりエネルギー密度を高めて、過放電特性を向上できるとされている。

【0008】特開平 10-144295 号公報には、炭素材料表面にリチウムと合金を作らない導電性金属を蒸着し、さらに、この導電性金属の表面に金属リチウムを蒸着したことを特徴とする負極が開示されている。この負極により、負極活物質へリチウムイオンを効率よく吸蔵させて、負極におけるロス容量の補填を確実に、初期の充放電効率を高めることができるとともに、電池用容量を増加させ、さらに充放電サイクル特性を向上させることができるとされている。特開平 5-275077 号公報には、負極の構成要素として用いられるカーボン材の表面をリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜でコーティングしたリチウム二次電池用の負極が開示されている。これによりカーボン材を負極として使用し且つ炭酸プロピレンを電解液の有機溶媒の少なくとも一部として使用する改良されたリチウム二次電池を提供できるとされている。特開 2000-182602 号公報には、リチウムを吸蔵、放出可能な非晶質酸化物からなる負極シートにリチウムを主体とした金属箔が貼付された二次電池用負極が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 9-259868 号公報に開示されている粒径の小さい

アルミニウム等を炭素材料に添加する技術は、炭素材料中に金属粒子を均一に分散することが困難であり、負極中に金属が局在化してしまう結果、充放電サイクルを繰り返したとき電界の局所的集中のため電極の充放電状態が不均一になり、電極の変形、活物質の集電体からの剥離等が発生する課題があった。このため高水準のサイクル特性を維持することは困難であった。再公表特許WO 96/33519号に開示されている $\text{SnB}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$  (bは0.4~0.6、cは0.6~0.4、dは1~7) 金属酸化物アモルファス材料は初回充放電における不可逆容量が大きく電池のエネルギー密度を充分高くすることが困難であるという課題を有していた。

【0010】さらに、上記従来技術は、高い動作電圧が得られないという共通の課題を有していた。その理由は、金属と炭素系材料を混合した場合、放電曲線において炭素より高い電圧に金属特有のプラトーを形成するため、負極として炭素のみを使用した場合と比較し動作電圧が低くなるからである。リチウム二次電池は用途に応じて下限電圧が定められている。したがって動作電圧が低くなると使用可能領域が狭くなり、結果として、実際に電池が使用される領域において容量増加を図ることは困難になる。一方、特開平5-234583号公報に開示されている、アルミニウムを用いた負極材料では、サイクルを繰り返すと急速に容量が低下するという課題を有していた。これは、電解質内に存在する水等の不純物とアルミニウムが反応してアルミニウム表面に薄い絶縁膜が生成することが原因と考えられる。

【0011】また特開平5-144473号公報、特開平5-234621号公報、特開平5-242911号公報、特開平5-275077号公報、特開平7-326342号公報等に開示されている炭素負極にリチウム金属やリチウム合金を混合、添加、あるいは貼付する等の方法では充放電効率の改善は不十分である。その理由は炭素と、金属 $\text{Li}$ やリチウム合金が直に接触すると、加えたりチウム金属やリチウム合金が炭素表面の活性な官能基や吸着水等の不純物と反応し炭素表面に皮膜を形成するためである。このような皮膜に含まれるリチウムは電気化学的に不活性であり、電池の充放電容量に寄与することができない。よって上記の方法では、充放電効率の改善は不十分である。さらにこれらの皮膜は電気抵抗が大きいため電池の抵抗が増大してしまい、電池の実効容量はむしろ減少する問題点があった。

【0012】また特開2000-182602号公報には、リチウムを吸蔵、放出可能な非晶質酸化物からなる負極シートにリチウムを主体とした金属箔が貼付された二次電池用負極が開示されているが、非晶質酸化物の負極シートとして具体的に開示されているのは、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 等の活物質を結着剤で固めた構成のものである。このようなシートは、微視的スケールにおいて金属分布の不均一が生じることは避けられず、結果と

して電界の局所的集中が発生する。また結着剤がリチウム金属箔と直に接触すると結着剤とリチウム金属箔の一部が反応し抵抗の高い皮膜を生じる。これらの理由により、高水準のサイクル特性を維持することは困難であった。正極の充放電効率が、負極の充放電効率より大きい通常のリチウムイオン二次電池では、正極と負極の充放電容量を同じにして電池を構成すると、繰り返し充放電に使用できる容量つまり可逆容量は、図11aに示すように正極の方が負極より大きくなっている。この電池の可逆容量は負極の可逆容量と同じになっている。つまり正極の可逆容量 $C_1$ と負極の可逆容量 $A_1$ の差である( $C_1 - A_1$ )は電池の可逆容量には寄与しないためエネルギー効率が低くなっている。リチウム二次電池では、正極の可逆容量と負極の可逆容量が等しい場合に最も効率良く充放電が行われる。これを考慮すると、図11bに示すように、負極の容量を( $C_1 - A_1$ )分だけ増加させて負極全体の可逆容量を $A_2$ を正極の可逆容量 $C$ と等しくすると、エネルギー効率の優れた二次電池が得られるように思われる。しかしながらこの二次電池では、負極の可逆容量と不可逆容量の比自体には変動がなく、その不可逆容量は $B_1$ から $B_2$ に増加している。充電の際に正極の可逆容量分のリチウム成分がまず負極の不可逆容量分を埋め、その後に負極の可逆容量分の充電を行うため、図11bに示す容量の正極及び負極を使用する二次電池ではそのエネルギー効率が向上するとは限らず、むしろ低下することが多い。このように図11a及びbに示す相対的な容量を調節する手法ではエネルギー効率の改良に限界があり、負極の不可逆容量に対する可逆容量の比率を上昇させて負極の可逆容量を正極の可逆容量に等しくするか近づけることが最も望ましいことが分かる。

#### 【0013】

【発明の目的】本発明の目的は、上記従来技術の有する課題に鑑み、高い充放電効率および良好なサイクル特性を維持しつつ、実際に電池が使用される電圧範囲において電池の可逆容量を実質的に向上させた二次電池用負極およびそれを用いた二次電池、および負極の製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、リチウムイオンを吸蔵および放出することのできる二次電池用負極であって、炭素を主成分とする第一の層と、リチウム成分が透過できる膜状材料を主成分とする第二の層と、リチウムおよび/またはリチウム含有化合物を含む第三の層とを含み、第一の層と第三の層との間に第二の層が配置された多層構造を有することを特徴とする二次電池用負極、が提供される。負極炭素材料にあらかじめ負極不可逆容量分の金属リチウムを加えれば、電池の不可逆容量が減少し、エネルギー密度を向上できるように思われる。しかしながら単にこれらの材料を組み合わせただけでは実際に電池のエネルギー密度を向上させるこ

とは困難である。この点については、従来技術の項で述べたとおりである。

【0015】そこで本発明においては、負極の構造としてリチウムイオンを吸蔵および放出することのできる二次電池用負極であって、炭素を主成分とする第一の層と、リチウム成分が透過できる膜状材料を主成分とする第二の層と、リチウムおよび／またはリチウム含有化合物を含む第三の層とを含む多層構造を採用している。なお、上記の第二の層の膜状材料とは、粒子状材料と異なり、ほぼ均一な組成で膜を構成している材料をいい、たとえば蒸着法、CVD法またはスパッタリング法等の方法により成膜されたものをいう。たとえばリチウム成分が透過できる粒子材料を結着剤で固めたものは、本発明における膜状材料には含まれない。又本発明で「主成分」とは50重量%超で100重量%以下の含有量の成分を意味する。更に本発明で「リチウム成分」とは、リチウムとリチウムイオンの一方または両者を意味する。本発明の二次電池用負極では、第二の層を設けることにより、負極の活性なサイトと金属リチウムとが直接反応することを抑制し、第三の層に加えたリチウムが炭素負極不可逆容量の補填に有効に働くようにしている。また加えたリチウムの一部は、リチウム成分が透過できる第二の層の膜状材料にドーブされ、それにより膜状材料のリチウム成分濃度を高め、膜状材料中の電荷キャリア数が増加するため、導電性が向上する。そのために第二の層の電子伝導性あるいはイオン導電性は大きくなり、第二の層によるハイレート放電特性への悪影響はごく小さくなる。

【0016】本発明においては、負極が前記のような多層構造をとるため、正極-負極間の電界分布が均一になる。このため電界の局所的集中が起こらず、サイクルを経ても集電体から負極構成物が剥離する等の破損が発生せず安定した電池特性が得られる。また、電界分布が不均一な場合、負極構成物が局所的に体積膨張することがあり、電池特性の劣化を引き起こす原因となる。また結着剤等の不純物は金属リチウムと反応し抵抗の高い皮膜を形成し電池特性を悪化させる。膜状材料を用いる本発明に係る負極は、このような問題も解決することができる。

【0017】第二の層あるいは後述の第三の層の蒸着方法としては電子ビーム加熱法あるいはイオンビーム加熱法、抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、イオンブレーティング法などがあげられる。蒸着材料は粒状、塊状、板状、タブレットなど形状は特に限定しない。これら蒸着材料をハース、坩堝、バスケット等の容器に入れる。蒸着時の圧力は大気圧以下であれば良いが、蒸着前に真空容器内を $10^{-3}$ Pa以下にしておくのが好ましい。これにより負極や蒸着材料あるいは真空容器内に吸着する水分や不純物が取り除かれ、クリーンな膜を得ることができる。蒸着材料を溶かすには偏向型電子銃やビームス型電

子銃から放出した電子ビームを用いる。この電子ビームは蒸着材料上をスキャンさせ溶解させても良い。またイオンブレーティング法を行う際にはアーク放電、中空陰極放電、及び高周波励起放電等を用いることができる。さらには(ワイヤー)バスケットや坩堝を加熱しその中の蒸着材料を熔融させても良い。これにより蒸着粒子はイオン化し密着性の良い膜を得ることができる。

【0018】第二の層あるいは第三の層の蒸着速度はサンプル上で $0.1\text{ nm/sec}$ 以上 $100\text{ nm/sec}$ 以下であることが好ましい。これは $0.1\text{ nm/sec}$ 未満であると堆積速度が遅すぎて生産性に支障をきたすためである。一方 $100\text{ nm/sec}$ を越えると得られる膜がポーラスになるため脆弱になってしまい、膜としての機能を果たさなくなってしまうからである。蒸着材料を入れるハース、坩堝、バスケット等の容器上面から蒸着面(負極電極面)までの最短距離は $50\text{ mm}$ 以上 $150\text{ cm}$ 以下が好ましい。なぜなら容器から蒸着面の距離が近すぎると蒸着時に容器からの輻射熱を受けてしまい負極にダメージを負ってしまうからである。また $150\text{ cm}$ 以上になると堆積速度は遅くなってしまい生産性に問題が生じるため好ましくない。負極は蒸着時あるいはその前後の工程で冷却を行い、蒸着物の堆積等によるダメージを軽減しても良い。

【0019】第二の層あるいは第三の層のスパッタリング法による成膜方法としては、直流スパッタリング、交流スパッタリング、バイアススパッタリング、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、ECRスパッタリング、イオンビームスパッタリング、バイアススパッタリング、リアクティブスパッタリング、プラズマスパッタリングあるいはこれら手法を組み合わせた方法があげられる。スパッタリングプラズマの源となるガスには不活性ガスを含むものが用いられ、例示するならばAr、Xe、Neあるいはこれらの混合ガスなどがあげられる。スパッタリングのターゲットと負極の位置関係はターゲットが上、負極が下、あるいは負極が上、ターゲットが下となっても良い。スパッタリング時の圧力は大気圧以下であれば良いが、蒸着前に真空容器内を $10^{-3}\text{ Pa}$ 以下にしておくのが好ましい。ターゲットと負極間は $50\text{ mm}$ 以上 $500\text{ mm}$ 以下であることが好ましい。 $50\text{ mm}$ 未満であるとプラズマの影響で負極がダメージを受け、また $500\text{ mm}$ を超えると堆積速度が遅くなり生産性に問題が生じるようになる。ターゲットをスパッタリングするイオンエネルギーは $100\text{ eV}$ 以上 $15\text{ keV}$ 以下であることが好ましい。これは $100\text{ eV}$ 未満であるとスパッタ収量が少なくなるため堆積速度が減少し生産性に問題があるからである。また $15\text{ keV}$ を超えると、イオンはスパッタリングではなくターゲットに注入されるようになりスパッタ収量が落ち堆積速度が遅ってしまうからである。

【0020】第二の層あるいは第三の層の気相成長法



(CVD法)としては熱CVD法、MOCVD法、光CVD法、プラズマCVD法、ECRプラズマCVD法、マイクロ波CVD法があげられる。Siの堆積の際にはモノシラン、ジシラン、トリシラン、TEOS (Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)を使用することができる。反応容器の圧力は1 Pa以上10<sup>4</sup> Pa以下であることが好ましい。また供給ガスは気相から直接供給してもよいし、固体を加熱することにより発生する蒸気を用いても良い。

【0021】また本発明は、上記の負極を用いた二次電池であって、満充電状態において、該負極は、第一の層及び第二の層のリチウム成分合計量において、理論組成よりも過剰なリチウム成分の量を含有することを特徴とする。ただしここでいう理論組成とは、ある物質とリチウム成分が化合物を生成する際、その化合物に含まれるリチウムの最大値をいい、また満充電とは電池の負極の電圧がリチウム金属電極を基準として0~0.01Vの状態を意味する。各種リチウム合金における理論組成は、たとえば、「電子材料」(2001年4月号、第40巻第4号、78ページ、2001年4月1日発行、発行所：株式会社工業調査会)に記載がある。以下に示す値は、リチウム合金組成の上限値であり、この組成比を超えたリチウムを含有する合金は、通常の合金の製造方法では得ることができない。このように一般に理論組成よりリチウム含有量が大きい合金等は存在しないが、前記した理論組成よりも過剰なリチウム成分を含有するリチウム二次電池用負極では、リチウム成分が合金の結晶格子内の隙間に入っているか、表面に付着していると推測できる。

【0022】LiSi合金：Li<sub>4</sub>Si

LiSn合金：Li<sub>4.4</sub>Sn

LiCd合金：Li<sub>3</sub>Cd

LiSb合金：Li<sub>3</sub>Sb

LiPb合金：Li<sub>4.4</sub>Pb

LiZn合金：LiZn

LiBi合金：Li<sub>3</sub>Bi

【0023】また黒鉛の理論組成値はLiC<sub>6</sub>であり、またLiを吸蔵しない材料のLiの理論組成値は0である。

【0024】上述した第一~第三の層を含む多層構造の負極に充放電を繰り返すと、第三の層に含まれるリチウムが、第一の層(第1負極層)と第二の層にドーブされ、第三の層が次第に消失していくが、この過程で、リチウムを含んだ第二の層が生成される。このようなリチウムを含んだ第二層を持つ負極は、三層構造のものとは異なる観点から、それ自体、優れた電池性能の実現に寄与する。

【0025】本発明の第二層は、もともと導電性を有し、充放電によってリチウムがドーブされることにより、さらに導電性が向上する。このような導電性が高い皮膜は、充放電反応を妨げることはなく、むしろ保護膜

として電解液と活物質の副反応を抑制し、電池特性を向上させる。

【0026】また本発明によれば、上述した多層構造の負極を用いた二次電池であって、正極にリチウム含有遷移金属酸化物を含み、正極の可逆容量に対する負極の可逆容量の比が1~1.3の範囲であることを特徴とする二次電池が提供される。可逆容量とは充電容量に対して放電できる容量のことである。また充電容量から可逆容量を除いた容量を不可逆容量という。また充電容量に対する放電容量の比を充放電効率という。正極、負極のそれぞれの充電容量、放電容量、充放電効率は、対極に大過剰、つまり正極あるいは負極のLi放出または吸蔵量より多い量のリチウム金属を用いたコインセル等により測定することができる。

【0027】二次電池の正極と負極の充放電効率が異なる場合、正極の充電容量と負極の充電容量を同じにして二次電池を設計すると、電池の可逆容量は、両極のうち充放電効率の低いほうの可逆容量になってしまう。従来技術の正極にLi<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(ここでeは0<e≤1、1、fは0<f≤1、4)等のリチウム含有遷移金属酸化物を、負極に黒鉛、ハードカーボン等の炭素を用いた二次電池の場合、一般に炭素の充放電効率がリチウム含有遷移金属酸化物の充放電効率より低いいため、電池の可逆容量は負極の可逆容量により決定される。そのため、正極の充電容量と負極の充電容量を同じにして二次電池を設計すると、正極の可逆容量は電池の可逆容量にすべてを使うことはできず、容量効率の減少が生じてしまう。

【0028】また正極と負極の可逆容量を同じにして二次電池を設計すると、正極の充電容量と負極の充電容量を同じにして二次電池を設計した場合と比較して、負極の不可逆容量が大きくなってしまいうため、やはり正極の可逆容量をすべて電池の可逆容量に利用することはできない。この場合、電池の可逆容量は、正極の充電容量と負極の充電容量を同じにして二次電池を設計した場合に比べてさらに低くなる。従来技術では、異なる充放電効率を持つ正負極を組み合わせる二次電池を作成した場合、充放電効率が高い方の電極の可逆容量をすべて電池の可逆容量に利用することは、単に正負極の比率を制御するだけでは不可能である。

【0029】本発明の電池は、上述したように、負極の不可逆容量を第三の層中のリチウムが補填するため、結果的に正負極の充放電効率を同程度にすることができ、不可逆容量が大きい負極を用いても正極の可逆容量を無駄にすることがない。そのため電池のエネルギー密度を高くすることができる。本発明によれば電池に含まれる正極の可逆容量に対する負極の可逆容量の比が1~1.3の範囲の場合、電池のエネルギー密度を高くすることができ、かつサイクル特性も良好となる。正極の可逆容量に対する負極の可逆容量の比が1より小さい場合、充



電時に正極から放出されたリチウムイオンを負極がすべて吸蔵することができないためサイクル特性が悪くなる。また電池に含まれる正極の可逆容量に対する負極の可逆容量の比が1.3より大きい場合、電池に含まれる負極量が多くなり、電池のエネルギー密度が小さくなる。

【0030】また本発明によれば、上述した多層構造の負極の製造方法であって、集電体上に炭素を主成分とする第一の層を形成する工程と、リチウム成分を透過できる膜状材料を主成分とする第二の層を形成する工程とリチウムおよび／またはリチウム含有化合物を含む第三の層を形成する工程を含むことを特徴とする負極の製造方法が提供される。また本発明によれば、上述した多層構造の負極の製造方法であって、前記第二の層および、第三の層の少なくとも一方が、蒸着法、CVD法またはスパッタリング法により形成された層であることを特徴とする負極の製造方法が提供される。また本発明によれば、上述した多層構造の負極の製造方法であって、前記第二の層および、第三の層の少なくとも一方が、複数の蒸着源、ガスまたはターゲットを用いた蒸着法、CVD法またはスパッタリング法により形成された層であることを特徴とする負極の製造方法が提供される。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】本発明において、第一、第二、第三の層は、いずれも単数でも複数でもよい。第一、第二、第三の層の位置関係については、第一の層と第三の層とが直に接してはならず、これらの間に第二の層が介在する。第一、第二、第三の層が複数存在する場合は第一の層と第三の層とが直に接しなければいかなる積層構造をとることができる。すなわち、以下に示すいずれの形態であってもよい。

#### 【0032】

- (a) 第一の層が電極最表面に配置された構成。
- (b) 第二の層が電極最表面に配置された構成。
- (c) 第三の層が電極最表面に配置された構成。

【0033】また、第二の層と第三の層からなる多層膜を第一の層の上部および下部に第一の層を第二の層で挟むように配置した構成や、第一の層と第二の層からなる多層膜を第三の層の上部および下部に第三の層を第二の層で挟むように配置した構成を採用することもできる。このように、第一の層が第二の層に挟まれた配置、あるいは第三の層が第二の層に挟まれた配置とすることにより、高い充放電効率および良好なサイクル特性を維持しつつ、電池容量を一層向上させることができる。前記した第二の層が電極最表面に配置される構成では、最表面の第二の層は第一の層と第三の層を直接接触させないという機能は発揮されないが、第三の層からリチウム成分を吸蔵して充放電に使用できるリチウム成分の増加に寄与できる。

【0034】本発明において、第二の層はリチウム成分

を吸蔵および放出することのできる材料からなるものとするのが望ましい。リチウム成分を吸蔵する形態としては、合金等を形成する形態のほか、当該材料と合金を形成することなく構造体中にリチウムを取り込む形態も含む。第二の層はアモルファス構造とすることが好ましい。アモルファス構造への電気化学的なリチウムのドーブ・脱ドーブは、結晶構造よりも卑な電位で起こるため、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。ここで、本発明におけるアモルファスとは、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法の2 $\theta$ 値で15~40度に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものをいう。アモルファス構造は、結晶体と比較して、構造的に等方であるため外部からの応力に対する強度に優れる上、化学的に安定である。このため電解液と反応を起こしにくく、充放電のサイクルを繰り返した際の安定性に優れ、容量劣化が発生しにくい。

【0035】また第二の層は、蒸着法、CVD法またはスパッタリング法により形成した層とすることが好ましい。これらの成膜法を用いた場合、アモルファス状の膜が負極上に均一に得られる。この膜により正極-負極間の電解分布は均一になる。このため電界の局所的集中が起らず、サイクルを経ても集電体から負極構成物が剥離する等の破損が発生せず安定した電池特性が得られる。本発明における第二の層を構成する材料は、リチウム成分を透過できる材料であれば特に制限がないが、Si、Ge、Ag、In、SnおよびPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むものとすることが好ましい。これらはリチウムもしくはリチウムイオンを吸蔵および放出することのできる材料である。かかる材料を選択し、かつアモルファス構造を具備することにより、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。特に、第二の層を、Si、Ge、Sn、Pbおよびこれらの酸化物からなる群から選択される一または二以上の材料からなるものとするれば、動作電圧、充放電効率および電池容量をより顕著に改善できる上、製造も容易となる。このうち、特にSi、Snおよびこれらの酸化物は、リチウムを吸蔵した際の構造変化が小さく、充放電を繰り返しても劣化しにくく、良好なサイクル特性が得られる。

【0036】本発明において、第三の層を構成する物質はリチウム、および／またはリチウムを含有する化合物であれば特に制限がないが、好ましくは金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、Li<sub>3-g</sub>M<sub>g</sub>N (M=C、Ni、Cu、gは0<g<3)及びこれらの混合物である。このような材料は電気化学的に多くのリチウムを放出することのできるため、負極の不可逆容量を補い電池の充放電効率を向上させることができる。また本発明において、第三の層を構成する物質はアモルファス構造とすることが好ましい。アモルファス構造は、結晶と比較して、構造的に等方であるため化学的に安定で電解

液と副反応を起こしにくい。このため、第三の層に含まれるリチウムが効率よく負極の不可逆容量の補填に利用される。

【0037】また本発明において、第三の層を構成する物質は、蒸着法、CVD法またはスパッタリング法により形成した層とすることが好ましい。これらの成膜法を用いた場合、負極全体に均一なアモルファス状の層を作製することができる。また溶媒を用いる必要がないため、副反応が起こりにくくより純度の高い層を作製することができ、第三の層に含まれるリチウムが効率よく負極の不可逆容量の補填に利用される。また本発明において、第二の層、第三の層がそれぞれ二種類以上の元素からなる物質の場合、複数の蒸着源、ガス、またはターゲットを用いた、蒸着法、CVD法または、スパッタリング法により形成した層とすることが好ましい。複数の複数の蒸着源、ガス、またはターゲットを用いることにより、第二の層、第三の層に含まれる元素の比率を制御することが容易になる。

【0038】次に添付図面を参照しながら本発明の二次電池用負極の実施態様について説明する。図1は本発明の第1実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図である。集電体1aは、充放電の際、電流を電池の外部に取り出したり外部から電池内に電流を取り込むための電極である。この集電体1aは導電性の金属箔であればよく、たとえば、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデン等を用いることができる。第1負極層2a（第一の層）は、充放電の際、Liを吸蔵あるいは放出する負極部材である。この第1負極層2aはLiを吸蔵可能な炭素であり、黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、DLC（diamond like carbon）、アモルファスカーボン、ハードカーボンあるいはこの混合物を例示できる。

【0039】第2負極層3a（第二の層）はリチウムもしくは、リチウムイオンを透過できる膜状材料である。このような材料として $B_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $WhO_{3h-1}$ （ $h=1, 2, 3, 4$ ）、 $Mo_iO_{3i-1}$ （ $i=1, 2, 3, 4$ ）、 $TiO$ 、 $TiO_2$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Ag$ 、 $Sn$ 、 $In$ 、 $Pb$ およびこれらの複合酸化物、複合硫化物が挙げられ、これらを単独または一種以上を組み合わせることができる。またこれらにハロゲン化リチウム、リチウムカルコゲナイド等を添加しリチウムイオン導電性を高くしてもよい。またこの材料はアモルファスであることが好ましい。アモルファス材料を用いることにより、リチウムのドーピング・脱ドーピングが起こる電位を結晶に比べて卑にすることができ、この結果、電池の動作電圧を高くすることができる。また第2負極層3aは、CVD法、蒸着法、またはスパッタ法により形成することが好ましい。これらの方法で作製すれば、アモルファス層を均一な膜質および膜厚で形成することができる。また第2負極層3aの厚さは0.1～10μmが好ましい。

【0040】第3負極層4a（第三の層）はリチウム、および／またはリチウムを含有する化合物からなる負極部材である。このような材料として、金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、 $Li_{3-g}M_gN$ （ $M=Co, Ni, Cu, gは0<g<3$ ）及びこれらの混合物が挙げられ、これらを単独または一種以上を組み合わせることができる。またこの材料はアモルファスであることが好ましい。アモルファス材料を用いることにより、電解液との副反応を抑制し、材料中に含まれるリチウムを効率よく不可逆容量の補填に利用することができる。この結果、電池の初回充放電効率が向上し、エネルギー密度を高くすることができる。第3負極層4aは、CVD法、蒸着法、またはスパッタ法により形成することが好ましい。これらの方法で作製すれば、アモルファス層を均一な膜質および膜厚で形成することができる。これらの方法以外にリチウム等の箔を第二の層の表面を被覆するように設置し、その後充放電を開始することにより前記リチウム箔等を前記蒸着層等と同様に機能させることもできる。また第3負極層4aの厚さは0.2～20μmが好ましい。また、図1に示す本発明の第1実施形態に類似する第2実施形態として、図2に示すように集電体1aの両面に炭素負極2aと第2負極層3aとを第3負極層4aを具備する構造を採用することもできる。

【0041】図3は、本発明の第3実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図である。この負極では、集電体上に第1負極層2aが形成され、その上に第2負極層3aが形成されている。第1負極層2aおよび第2負極層3a中には、満充電状態において飽和量を超えるリチウム成分が含有される。すなわち、満充電状態においては、理論組成よりも過剰なリチウム成分が第1負極層2aおよび第2負極層3a中に含有される。リチウムの理論組成とは課題を解決するための手段で述べたとおりである。なお、図3では第1負極層2aの上に第2負極層3aが形成された例を示したが、図4に示す本発明の第4実施形態のように、図3の第3実施形態の負極の表面にリチウムからなる第3負極層4aが配置された構造とすることもできる。本発明のリチウム二次電池において用いることのできる正極としては、 $Li_jMO_2$ （ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。jは $0<j<1.4$ ）である複合酸化物、例えば、 $Li_jCoO_2$ 、 $Li_jNiO_2$ 、 $Li_jMn_2O_4$ 、 $Li_jMnO_3$ 、 $Li_jNi_{1-k}Co_{1-k}O_2$ （kは $0<k<1$ ）などを、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤と分散混練したものをAl箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。

【0042】また、本発明のリチウム二次電池において用いることのできるセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の

多孔性フィルムがある。また、電解液としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エーテル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

【0043】本発明に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが例えば、円筒型、角型、コイン型などがあげられる。電池の組み立て直後（例にあげるならば電解液を注液し封止した後）充放電を行っていない状態で、電池の端子電圧を測定すると1セルあたり1V以上3V以下の端子電圧が観測される。これは負極にリチウムまたはリチウム含有化合物を含む第3負極層4aとを含むためである。もし第3負極層4aを含まなければ端子電圧は1V未満である。

【0044】以下に実施例より本発明を詳細に説明する。以下の実施例において充放電測定はすべて20℃で行った。

【0045】【実施例1】本実施例では、集電体1aとして銅箔を用い、炭素負極2aとして黒鉛を主成分に用いた。第2負極層3aは、 $\text{B}_2\text{O}_3$ とし、第2負極層3aの形成は真空蒸着法を用いた。第3負極層4aは金属リチウムとし、第3負極層4aの形成は真空蒸着法を用いた。図1に示す非水電解液二次電池の負極は次のような

手順で作製を行った。まず集電体1aには厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔を用い、この上に炭素負極2aを堆積させた。この第1負極層2aは、黒鉛粉末に結着材としてN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材を混合しペースト状にしたものを、集電体1a上に塗布し、乾燥させたものである。乾燥後、第1負極層2aを、プレス機を使い圧縮した。この第1負極層2aの上に $\text{B}_2\text{O}_3$ からなる第2負極層3aを、真空蒸着法を用いて堆積させ、さらに真空蒸着法を用いてリチウムからなる第3負極層4aを堆積させて負極を得た。

【0046】この負極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（混合容積比：EC/DEC=30/70）を使用し、測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は0~2V（ $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）とした。一方、図2に示す構造の二次電池の負極についても上記と同様の方法により作製した。製造上、特に問題は生じなかった。

【0047】正極には、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンと分散混練したものをアルミニウム箔上に塗布したものをを用いた。この正極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（混合容積比：EC/DEC=30/70）を使用し、測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は3~4.3V（ $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）とした。セパレータとしてポリプロピレン不織布を用い、電解液には1モル/lの濃度 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（混合容積比：EC/DEC=30/70）を用いて、上記の正極と負極とを組み合わせて角型電池を作製した。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比は1.06となった。

【0048】【比較例1~3】比較例1として図5に示す厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔の集電体1aと黒鉛を主成分とする第1負極層2aと $\text{B}_2\text{O}_3$ からなる第2負極層3aで構成した負極を用いた角型電池を作製した。比較例2として図6に示す厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔の集電体1aと黒鉛を主成分とする第1負極層2aとリチウムからなる第2負極層4aで構成した負極を用いて角型電池を作製した。比較例3として図6に示す厚み10 $\mu\text{m}$ の銅箔の集電体1aと黒鉛を主成分とする第1負極層2aと $\text{Li}_{3.5}\text{Si}$ 合金からなる第2負極層4aで構成した負極を用いて角型電池を作製した。

【0049】比較例1、2、3の電池のそれぞれに含まれる第1負極層2aの量は実施例1の電池に含まれる第1負極層2aの量と同じにした。比較例1、2、3の負

極以外の部材は実施例1と同じ材料を用いた。上記実施例1の負極(図1の構造)を用いた電池と、比較例1、2、3の電池について、充電前の電池の電圧を測定したところ、実施例1は1.5V、比較例1、2、3の電池はそれぞれ、0.2V、1.6V、1.3Vとなった。これらの電池の充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は3~4.3Vとした。実施例および比較例の初回充放電結果を表1に示す。比較例1の充放 \*

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
初回充電容量	152mAh	164mAh	148mAh	153mAh
初回放電容量	149mAh	130mAh	107mAh	125mAh
初回充放電効率	98.2%	84.4%	73.3%	81.4%
平均放電電圧	3.7V	3.6V	3.5V	3.4V

【0051】また実施例1、比較例1、2、3の平均放電電圧はそれぞれ3.6V、3.5V、3.4V、であった。実施例1が比較例2よりも高い平均放電電圧を持つ理由は、比較例2のリチウム層が炭素表面の活性なサイトと反応して抵抗の高い被膜を形成するのに対して、実施例1のリチウム層は、その一部が第2負極層3aへとドーブされ、第2負極層3aの抵抗を低くするためである。その結果、電池の抵抗は実施例1の方が比較例2よりも低くなり、実施例1の平均放電電圧は比較例2よりも高くなったと考えられる。次に充放電サイクル特性の評価結果を表2に示す。表2中の放電容量比は、1サイクルの放電容量を100%としたとき、それに対する300サイクルの放電容量の比率を表す。実施例1では300サイクル後も初回の容量の90%以上を保持しており、比較例1と同等以上サイクル特性を持つことが分かる。比較例2、3の300サイクル後の放電容量はそれぞれ初回放電容量の19.9%、30.2%となった。これは炭素層上に形成されたLiおよびLi合金が炭素表面の活性なサイトと反応し、電気抵抗の高い皮膜を形成しているためと考えられる。

【0052】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
放電容量比 (C300/C1)	90.9%	87.0%	19.9%	30.2%

【0053】本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、初回充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

【0054】【実施例2、3】本実施例では、厚み10μmの銅箔の集電体1aと第1負極層2aとしてハードカーボンを主成分に用いた。第2負極層3aはシリコンを用いた。第2負極層3aの形成はCVD法(実施例2)およびスパッタリング法(実施例3)を用いた。第3負極層4aは金属リチウムとした。第3負極層4aの形成は真空蒸着法を用いた。実施例2、3の負極の可逆容量

\*電効率が84.4%であるのに対して、実施例1の充放電効率は98%以上であり、この結果から実施例1の初回充放電効率が低いことがわかる。また比較例2、3の充放電効率はそれぞれ73.3%、81.4%と低く、単に炭素層上にLi層やリチウム合金層を形成しただけでは充放電効率は改善しないことが分かる。

【0050】

【表1】

を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は0~2V(Li/Li<sup>+</sup>)とした。正極には、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンと分散混練したものをアルミニウム箔上に塗布したものをを用いた。この正極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は3~4.3V(Li/Li<sup>+</sup>)とした。

【0055】セパレータにはポリプロピレン不織布を用い、かつ上記の正極と負極とを組み合わせて角型電池を作製した。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比は、実施例2、3ともに1.10であった。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。その他の部材は実施例1と同じ材料を用いて角型電池を作製した。

【0056】【比較例4、5】比較例4として図7に示す厚み10μmの銅箔の集電体1aとハードカーボンを主成分に用いた第1負極層2aからなる負極を用意した。一方、比較例5として図8に示す厚み10μmの銅箔の集電体1aとハードカーボンを主成分に用いた第1負極層2a中にシリコン粉末5a(粒径20~100μm)を添加した負極を用意した。その他の部材は実施例2と同じ材料を用いて角型電池を作製した。比較例4、5の電池のそれぞれに含まれるハードカーボンを主成分に用いた第1負極層2aの量は、実施例2、3の電池のそれぞ

れに含まれるそれぞれの第1負極層2aの量と同じにした。

【0057】次に、上記実施例2、3、および比較例4、5の評価結果について説明する。上記実施例2、3の負極（図1の構造）を用いた電池と、比較例4、5の電池について、充電前の電池の電圧を測定したところ、実施例2、3は1.4V、比較例4、5の電池はそれぞれ、0.1V、0.1Vとなった。これらの電池について、充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は3～4.3Vとした。実施例および比較例の初回充

\*放電結果を表3に示す。比較例4、5の充放電効率がそれぞれ58.1%、40.0%であるのに対して、実施例2、3の充放電効率は90%以上であり、この結果から実施例2、3の初回充放電効率が低いことがわかる。よって第1負極層2aにハードカーボンを主成分に用いても第2負極層3a、第3負極層4aを形成することにより充放電効率を改善できることが明らかとなった。

【0058】

【表3】

	実施例2	実施例3	比較例4	比較例5
初回充電容量	200mAh	198mAh	152mAh	210mAh
初回放電容量	186mAh	183mAh	88mAh	84mAh
初回充放電効率	93.0%	92.4%	58.1%	40.0%
平均放電電圧	3.6V	3.6V	3.6V	3.4V

【0059】また実施例2、3の充電容量は比較例4の1.3倍以上あり、第2負極層3a中にシリコンが含まれると負極容量が増大することが明らかとなった。また実施例2、3、比較例4、5の平均放電電圧はそれぞれ3.6V、3.6V、3.6V、3.4Vであった。実施例2、3が比較例5よりも高い平均放電電圧を持つ理由は、比較例5の負極2a中に含まれる結晶質シリコンへのリチウムの脱ドーブが、実施例2、3の第2負極層3aのアモルファス構造を持つシリコンへのリチウムの脱ドーブよりも貴な電位で起こるためである。

【0060】次に実施例2、3および比較例4、5の負極の充放電サイクル特性を測定し、その結果を表4に示す

※す。実施例2、3では300サイクル後も初回の容量の90%以上を保持しており、比較例4と同等以上サイクル特性を持つことが分かる。また比較例5の300サイクル後の放電容量は初回放電容量の10%程度となった。これは炭素層中のシリコン粒子が充放電に伴って膨張収縮することにより、負極層の電気的接触が失われ電気抵抗が増大したためと考えられる。本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、容量、充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

【0061】

【表4】

	実施例2	実施例3	比較例4	比較例5
放電容量比 (C300/C1)	90.9%	92.0%	89.1%	9.6%

【0062】【実施例4、5、6】本実施例では、集電体1aには厚み10 $\mu$ mの銅箔を用い、第1負極層2aにはハードカーボンを主成分に用いた。第2負極層3aとしてSiO<sub>x</sub> (0<x<2) (実施例4)あるいはSnO<sub>y</sub> (0<y<2) (実施例5)あるいはSiとSnの混合物 (実施例6)を用いた。SiO<sub>x</sub>、SnO<sub>y</sub>膜の形成は蒸着法を用いた。SiSn膜の形成は、SiとSnをそれぞれ別の坩堝に入れ、レーザーを用いて蒸着する方法を用いた。それぞれの蒸着量を、水晶振動子を用いて測定することにより、SiとSnの比率を制御した。第3負極層4aとしてリチウムインジウム合金を用いた。合金中のリチウムとインジウムの比率はそれぞれ98重量%、2重量%とした。リチウムインジウム合金膜の形成は、リチウムとインジウムをそれぞれ別の坩堝に入れ、レーザーを用いて蒸着する方法を用いた。それぞれの蒸着量を、水晶振動子を用いて測定することにより、リチウムとインジウムの比率を制御した。

【0063】これらの負極の可逆容量を対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は0～2.0V(Li/Li<sup>+</sup>)とした。正極には、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンと分散混練したものをアルミニウム箔上に塗布したものを用いた。この正極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は3～4.3V(Li/Li<sup>+</sup>)とし

た。

【0064】上記の正極と負極とを組み合わせる角型電池を作製した。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比は、実施例4、5、6ともに1.23とした。その他の部材は実施例2と同じ材料を用いて角型電池を作製した。実施例4、5、6の電池のそれぞれに含まれるハードカーボンを主成分に用いた第1炭素負極2aの量は、比較例4、5の電池のそれぞれに含まれるハードカーボンを主成分に用いた第1負極層2aの量と同じにした。上記実施例4、5、6の負極（図1の構造）を用いた電池について、充電前の10 電圧を測定したところ、それぞれ、1.3V、1.3V、1.4Vとなった。これらの電池について充放電サ＊

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
初回充電容量	212mAh	221mAh	209mAh	152mAh	210mAh
初回放電容量	186mAh	203mAh	192mAh	88mAh	84mAh
初回充放電効率	93.4%	91.9%	91.9%	58.1%	40.0%
平均放電電圧	3.6V	3.6V	3.6V	3.6V	3.4V

【0066】また実施例4、5、6の平均放電電圧は3.6Vであった。実施例4、5、6が比較例5よりも高い平均放電電圧を持つ理由は、比較例5の第1負極層2a中に含まれる結晶質シリコンへのリチウムの脱ドーブが、実施例4、5、6の第2負極層3aのアモルファス構造を持つシリコン、スズ、及びそれら酸化物へのリチウムの脱ドーブよりも貴な電位で起こるためである。

【0067】次に実施例4、5、6の負極の充放電サイクル特性を測定し、その結果を比較例4および5の結果※

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
放電容量比 (C300/C1)	90.3%	91.3%	92.8%	89.1%	9.6%

【0069】【実施例7】本実施例では、集電体1aには厚み10 $\mu$ mの銅箔を用い、第1負極層2aには黒鉛を主成分に用いた。第2負極層3aとしてSiO<sub>x</sub>（0<x<2）を用いた。SiO<sub>x</sub>膜の形成は真空蒸着法を用いた。第3負極層4aとしてリチウム金属と窒化リチウムの混合物を用いた。混合物中の金属リチウムと窒化リチウムの比率はそれぞれ90%、10%とした。リチウム金属と窒化リチウムの混合物の膜の形成は金属リチウムと窒化リチウムをそれぞれ別のハーネスに入れ、レーザを用いて蒸着する方法を用いた。この負極の単位面積当たりの可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（混合容積比：EC/DEC=30/70）を用い、測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は0～2V（Li/Li<sup>+</sup>）とした。

【0070】正極には、LiCoO<sub>2</sub>と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンと分散

＊イクル試験を行った。充放電の電圧範囲は3～4.3Vとした。実施例4、5、6の初回充放電結果を表5に示す。実施例4、5、6の充放電効率はいずれも90%以上と、比較例4、5の充放電効率より高くなっており、第3負極層4aとしてリチウムインジウム合金を用いても充放電効率が改善されることが分かる。また実施例4、5、6の充電容量は比較例4の1.3倍以上あり、第2負極層3a中にシリコン、スズ、及びそれらの酸化物が含まれると負極容量が増大することが分かる。

【0065】

【表5】

※とともに表6に示す。実施例4、5、6では300サイクル後も初回の容量の90%以上を保持しており、比較例4と同等以上のサイクル特性を持つことが分かる。本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、容量、充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

【0068】

【表6】

混練したものをアルミニウム箔上に塗布したものを用いた。この正極の単位面積当たりの可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（混合容積比：EC/DEC=30/70）を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は3～4.2V（Li/Li<sup>+</sup>）とした。上記の正極と負極とを組み合わせる角型電池を作製した。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比は1.08となった。その他の部材は実施例1と同じものを用いた。

【0071】【比較例6】比較例2と同様の負極と実施例7と同様の正極を用いて角型電池を作製した。比較例6に含まれる黒鉛を主成分に用いた第1負極層2aの量は、実施例7の電池のそれぞれに含まれるそれぞれの第1負極層2aの量と同じにした。その他の部材は実施例1と同様の材料を用いた。

【0072】実施例7と比較例6の電池について、充放



電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は3～4.2Vとした。実施例7と比較例6の初回充放電結果を表7に示す。実施例7の充放電効率率は94%以上と、比較例6の充放電効率より高くなっており、第3負極層4aとして金属リチウムと窒化リチウムの混合物を用いても充放電効率が改善されることが明らかとなった。また実施例7の充電容量は比較例6の1.3倍以上あり、第2負極層3a中にシリコンの酸化物が含まれると負極容量が増大することが明らかとなった。

【0073】

【表7】

	実施例7	比較例6
初回充電容量	222mAh	154mAh
初回放電容量	210mAh	111mAh
初回充放電効率	94.6%	72.1%
平均放電電圧	3.6V	3.4V

【0074】また実施例7の平均放電電圧は3.6Vであった。実施例7が比較例6よりも高い平均放電電圧を持つ理由は、比較例2のリチウム層が炭素表面の活性なサイトと反応して抵抗の高い被膜を形成するのに対して、実施例7のリチウム層は、その一部が第2負極層3aへとドーブされ、第2負極層3aの抵抗を低くするためである。その結果、電池の抵抗は実施例1の方が比較例2よりも低くなり、実施例7の平均放電電圧は比較例6よりも高くなったと考えられる。

【0075】次に実施例7と比較例6の電池の充放電サイクル特性の結果を表8に示す。実施例7では300サイクル後も初回の容量の90%以上を保持しており、比較例6よりも明らかに上回り、比較例1、4と同等以上のサイクル特性を持つことが分かる。本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、容量、充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

【0076】

【表8】

	実施例7	比較例6
放電容量比 (C300/C1)	90.3%	87.0%

40

\*

	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
初回充電容量	222mAh	207mAh	154mAh	148mAh	153mAh
初回放電容量	212mAh	197mAh	130mAh	107mAh	134mAh
初回充放電効率	95.4%	91.2%	84.4%	72.3%	87.4%
平均放電電圧	3.7V	3.7V	3.6V	3.5V	3.7V

【0080】また実施例8、9の平均放電電圧は3.7Vであった。実施例8、9が比較例2よりも高い平均放

\*【0077】【実施例8、9】実施例8、9の負極をそれぞれ図9、10にそれぞれ示す。実施例8および9では、厚み10μmの銅箔の集電体1aと第1負極層2aとして黒鉛を主成分に用いた。第2負極層3aはシリコンを用い、真空蒸着法で形成した。第3負極層4aは金属リチウムとし、真空蒸着法で形成した。実施例8では図9に示すように、第3負極層4aが上下から第2負極層3aに挟まれる構造をとっている。実施例9では図10に示すように、第1炭素負極層2aが上下から第2負極層3aに挟まれる構造をとっている。それぞれの負極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合容積比:EC/DEC=30/70)を用い、測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は0～2V(Li/Li<sup>+</sup>)とした。

【0078】これらの負極と実施例1と同じ正極を組み合わせて角型電池を作製した。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比は1.06とした。実施例8、9の電池にそれぞれ含まれる第1負極層2aの量は比較例1、2、3の電池にそれぞれに含まれる第1負極層2aの量と同じにした。その他の部材は実施例1と同様の材料を用いた。上記実施例8、9の負極(図1の構造)を用いた電池について、充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は3～4.3Vとした。実施例8、9の初回充放電結果を表9に示す。実施例8、9の充放電効率はいずれも90%以上と、比較例1、2、3の充放電効率より高くなっており、充放電効率が改善されることが分かる。また実施例8、9の容量は比較例1の1.3倍以上あり、第2負極層3a中にSiが含まれると負極容量が増大することが分かる。

【0079】

【表9】

電電圧を持つ理由は、比較例2のLi層が炭素表面の活性なサイトと反応して抵抗の高い被膜を形成するのに対



して、実施例7のLi層は、その一部が第2負極層3aへとドーブされ、第2負極層3aの抵抗を低くするためである。その結果、電池の抵抗は実施例1の方が比較例2よりも低くなり、実施例8、9の平均放電電圧は比較例2よりも高くなったと考えられる。

【0081】次に実施例8、9の電池の充放電サイクル特性の結果を比較例2、3の電池の充放電サイクル特性の結果とともに表10に示す。実施例8、9では300サイクル後も初回の容量の90%以上を保持しており、比較例1、3と同等以上のサイクル特性を持つことが分かる。以上により負極が4層以上の多層構造をとっても充放電効率、容量、サイクル特性が改善されることが明らかとなった。本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、容量、充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

【0082】

【表10】

	実施例8	実施例9	比較例2	比較例3
放電容量比 (C300/C1)	90.3%	90.0%	19.9%	90.2%

【0083】[実施例10～15]実施例10～15では、ハードカーボンと導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンと分散混練したものを銅箔上に塗布し第1負極層2aとした。塗布量を制御し、単位面積当たりの第1負極層2aの量が異なる電極を六種類作成した(実施例10～15)。これらの電極にシリコンを真空蒸着することにより第2負極層3aを形成した。さらに金属リチウムを真空蒸着することにより第\*30

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
初回充電容量	224mAh	230mAh	230mAh	234mAh	235mAh	230mAh
初回放電容量	196mAh	223mAh	219mAh	218mAh	216mAh	198mAh
初回充放電効率	87.3%	97.2%	95.1%	93.3%	92.0%	86.0%
平均放電電圧	3.7V	3.7V	3.7V	3.7V	3.7V	3.7V

【0086】表11に示す結果から、電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比が1.0～1.3の範囲にある電池の放電容量は大きいことが明らかになった。次に実施例10～15の電池の充放電サイクル特性の結果を表12に示す。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比が1.0～1.3の範囲にある電池のサイクル※

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
放電容量比 (C300/C1)	80.1%	90.3%	91.9%	91.2%	90.2%	90.2%

【0088】また、実施例10～15と同様の電池を作成し20回の充放電サイクルを行なった後の電池の負極・正極の可逆容量の確認を行った。まず充放電試験機を

\*3負極層4aを形成し、六種類の負極を得た。Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と導電付与剤とポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンと分散混練したものをアルミニウム箔上に塗布し、正極とした。正極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は3～4.3V(Li/Li<sup>+</sup>)とした。

【0084】セパレータにはポリプロピレン不織布を用い、上記の正極と負極とを組み合わせ角型電池を作製した。それぞれ負極の可逆容量を、対極に金属リチウムを用いたコインセルにより測定した。電解液には1モル/lの濃度LiPF<sub>6</sub>を溶解させたプロピレンカーボネイト(PC)とエチルメチルカーボネイト(EMC)の混合溶媒(混合容積比:PC/EMC=40/60)を用いた。測定電流は0.1mAとし、電圧範囲は0～2V(Li/Li<sup>+</sup>)とした。電池に含まれる正極の可逆容量に対する電池に含まれる負極の可逆容量の比を、実施例10では0.9、実施例11では1.0、実施例12では1.1、実施例13では1.2、実施例14では1.3、実施例15では1.4とした。上記実施例10～15の負極(図1の構造)を用いた電池について、充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は3.0～4.3Vとした。実施例10～15の初回充放電結果を表11に示す。

【0085】

【表11】

※特性は優れていることが明らかとなった。本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、容量、充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

【0087】

【表12】

使い50mAの電流を流し電池の端子電圧を3Vとした。この電池を露点-40℃以下の室内で分解し正極と負極を抜き取り、その表面をDECで洗浄後乾燥し可逆容量の

測定を行った。測定の際には電極面積を $\phi 1.5\text{ cm}$ とし対極にはリチウム金属 ( $\phi 2\text{ cm}$ 、厚さ $1\text{ mm}$ ) を使用した。負極の可逆容量測定の際には電解液には $1\text{ mol/l}$ の濃度 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (混合容積比:  $\text{EC/DEC}=30/70$ ) を用いた。またセパレータにはポリプロピレン不織布を用い、コインセル電池を作製した。測定電流は $0.1\text{ mA}$ とした。まず負極側に $-$ の電圧、リチウム金属は $+$ の電圧を印加し端子電圧が $0\text{ V}$ になるまで電流を流し、次に負極側に $+$ の電圧、リチウム金属には $-$ の電圧を印加し端子電圧が $2.5\text{ V}$ になるまで電流を流した。このとき負極から $\text{Li}$ イオンが抜き出され対極のリチウム金属に戻り電池の端子電圧が増加する。そこで負極の可逆容量は負極から $\text{Li}$ イオンが抜き出され対極のリチウム金属に戻る時の電圧範囲 $0\sim 2.0\text{ V}$  ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) までの容量とした。

【0089】正極の可逆容量測定の際には電解液には $1\text{ mol/l}$ の濃度 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 (混合容積比:  $\text{EC/DEC}=30/70$ ) を用いた。またセパレータにはポリプロピレン不織布を用い、コインセル電池を作製した。測定電流は $0.1\text{ mA}$ とした。まず正極側に $+$ の電圧、リチウム金属には $-$ の電圧を印加し端子電圧が $4.3\text{ V}$ になるまで電流を流す。次に正極側に $-$ の電圧、リチウム金属には $+$ の電圧を印加し端子電圧が $3.0\text{ V}$ になるまで電流を流す。このときリチウム金属から $\text{Li}$ イオンが放出され正極に戻り電池の端子電圧が減少する。そこで正極の可逆容量はリチウム金属 $\text{Li}$ イオンが放出され正極に戻る時の電圧範囲 $4.3\sim 3\text{ V}$  ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) までの容量とした。本実験では実施例10～15の電池の正極の可逆容量に対する負極に対する可逆容量の比は実施例10では $0.91$ 、実施例11では $1.0$ 、実施例12では $1.08$ 、実施例13では $1.22$ 、実施例14では $1.3$ 、実施例15では $1.38$ であり、電池を組み立てる前の電極の容量から求めた可逆容量比と大きく変わらないことが判明した。

【0090】【実施例16】実施例2と同様にして角型電池を作製した。図1のように、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の集電体1a上にハードカーボンを主成分に用いた第1負極層2aを形成した。第2負極層3aはシリコンを用いた。第2負極層3aの形成はCVD法により、行った。第3負極層4aは金属リチウムとし、真空蒸着法により形成した。電解液には $1\text{ mol/l}$ の濃度 $\text{LiPF}_6$ を溶解させたプロピレンカーボネート (PC) とエチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒 (混合容積比:  $\text{PC/EMC}=40/60$ ) を用いた。

【0091】第2負極層3aの膜厚は $1\text{ }\mu\text{m}$ とし、第3負極層4aの膜厚は $3\text{ }\mu\text{m}$ とした。この電池について充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は $3\sim 4.3\text{ V}$ とした。300サイクル実施後、満充電状態

において電池の層構造を電子顕微鏡観察したところ、第2負極層3aと第3負極層4aの境界面が不明瞭となっており、第3負極層4aを構成していたリチウムが第2負極層3aにドーブされたことが確認された。両層のマスバランスを考慮すると、300サイクル後の状態において、第2負極層3aに、満充電状態において理論組成よりも過剰なリチウムを含有する領域が生成していることが明らかになった。

【0092】

10 【発明の効果】以上説明したように本発明の二次電池用負極は、炭素を主成分とする第1負極層 (第一の層) と、リチウム成分が透過できる膜状材料を主成分とする第2負極層 (第二の層) と、 $\text{Li}$ 、および/または $\text{Li}$ を含有する化合物を主成分とする第3負極層 (第三の層) とを含む多層構造を採用している。この負極とリチウムイオンを吸蔵及び放出することのできる正極とを用いた電池においては、負極の第3負極層に含まれる $\text{Li}$ が負極の不可逆容量を効率良く補填することができ、高い充放電効率と放電容量を両立させることができる。また第3負極層に含まれる $\text{Li}$ の一部は第2負極層 (第二の層) へドーブされ、第2負極層 (第二の層) のリチウム成分の透過性を高くする。このような高いリチウム成分の透過性を持つ膜状材料が負極中に均一に存在することとなるため、正極-負極間の電界分布が均一になる。この結果、電界の局所的集中を防止し、良好なサイクル特性を実現できる。

【0093】また本発明の負極を用いた電池によれば、負極の構造として、満充電状態において理論組成よりも過剰なリチウムを含有するリチウム合金を含む構成を採用しているため、デンドライドの発生や、他の層、たとえば炭素含有層との反応が抑制され良好なサイクル特性が得られる。また、本発明において、リチウムイオン導電性を持つ膜状材料からなる第二の層に $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ および $\text{Pb}$ から選択される金属等が含まれ、なおかつ第二の層をアモルファス構造とすれば、高い動作電圧および高い充放電効率を維持しつつ電池容量を増加させることができる。この理由はアモルファス構造への $\text{Li}$ のドーブ・脱ドーブは、結晶構造へのドーブ・脱ドーブよりも卑な電位で起こるためである。また、本発明の負極を用いた電池において、正極の可逆容量に対する負極の可逆容量の比を $1.0\sim 1.3$ の範囲とすることにより、エネルギー密度が高く、サイクル特性の良好な電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図2】本発明の第2実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図3】本発明の第3実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図 4】本発明の第 4 実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図 5】比較例 1 の非水電解液二次電池の負極の断面図。

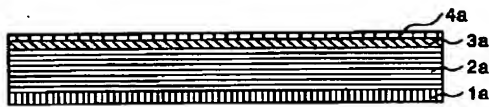
【図 6】比較例 2 または 3 の非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図 7】比較例 4 の非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図 8】比較例 5 の非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図 9】実施例 8 の非水電解液二次電池の負極の断面図

【図 1】



【図 3】



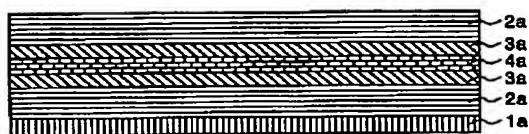
【図 5】



【図 7】



【図 9】



図。

【図 10】実施例 9 の非水電解液二次電池の負極の断面図。

【図 11】従来の二次電池の正極及び負極の可逆容量の関係を示す図。

【符号の説明】

1 a 集電体

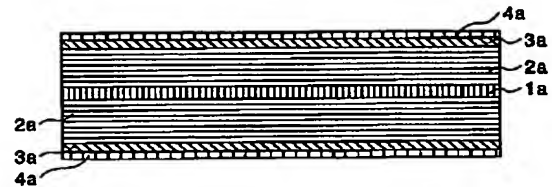
2 a 第 1 負極層 (第一の層)

3 a 第 2 負極層 (第二の層)

4 a 第 3 負極層 (第三の層)

5 a シリコン粉末

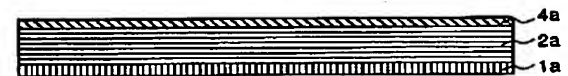
【図 2】



【図 4】



【図 6】



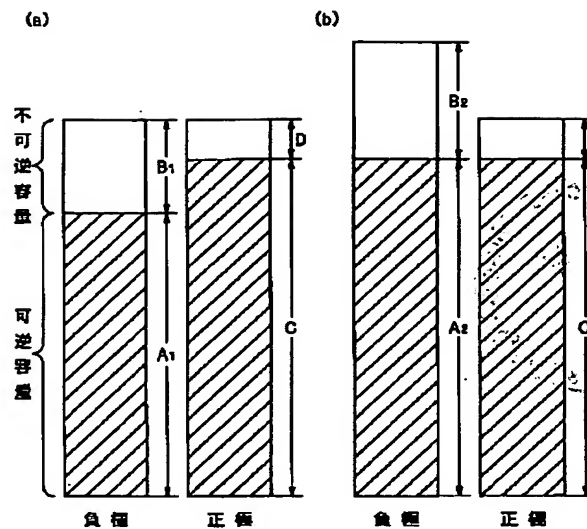
【図 8】



【図 10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 10/40

識別記号

F I  
H01M 10/40

タームコード(参考)  
Z

(72) 発明者 三浦 環  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 宇津木 功二  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 白方 雅人  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 森 満博  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL03  
AL04 AL06 AL12 AL18 AM03  
AM04 AM05 AM07 AM16 BJ03  
BJ12 CJ24 DJ17 DJ18 HJ19  
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 BA18  
CA08 CA09 CB02 CB03 CB05  
CB07 CB12 CB29 FA02 FA18  
FA19 FA20 GA24 HA19